

# BEST AVAILABLE COPY

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-016848

(43)Date of publication of application : 20.01.1989

---

(51)Int.Cl. C08L 23/10  
C08L 23/10  
//(C08L 23/10  
C08L 23:16  
C08L 23:08 )

---

(21)Application number : 62-172702

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

(22)Date of filing : 10.07.1987

(72)Inventor : SHIBATA TORU  
MATSUO YOSHITAKA  
WATANABE MASARU  
MAKINO KENYA

---

### (54) POLYPROPYLENE RESIN COMPOSITION

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled flexible composition, outstanding in, esp. low- temperature impact resistance, optimum for bumpers, etc., comprising polypropylene resin, ethylene- $\alpha$ -olefin copolymer rubber and ethylene- $\alpha$ -olefin copolymer of low molecular weight in specified proportion.

CONSTITUTION: The objective composition comprising (A) 50W90pts.wt. of polypropylene resin [pref., with a melt flow rate of 1.2W50g/10min (at 230°C)], (B) 5W45pts.wt. of an ethylene- $\alpha$ -olefin copolymer rubber with a Mooney viscosity (ML1+4, at 100°C) of 10W150 and (C) 5W45pts.wt. of an ethylene- $\alpha$ -olefin copolymer of low molecular weight with a weight-average molecular weight (Mw) of 5,000W50,000, ratio of weight-average molecular weight (Mw) to number-average molecular weight (Mn): (Mw/Mn) of 2W5 and  $\alpha$ -olefin content of 30W75wt.% totaling 100pts.wt. For the component B, the  $\alpha$ -olefin is pref. propylene and/or butene-1, the  $\alpha$ -olefin content being pref. 15W80wt.%.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

[rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報 (A) 昭64-16848

⑬ Int.Cl.  
C 08 L 23/10  
//C 08 L 23/10  
23:16  
23:08

識別記号  
LCD  
LCE

厅内整理番号  
A-7311-4J  
B-7311-4J

⑭ 公開 昭和64年(1989)1月20日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 ポリプロピレン樹脂組成物

⑯ 特 願 昭62-172702

⑰ 出 願 昭62(1987)7月10日

⑱ 発明者 柴田 徹 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社  
内  
⑲ 発明者 松尾 義隆 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社  
内  
⑳ 発明者 渡辺 勝 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社  
内  
㉑ 発明者 牧野 錠哉 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社  
内  
㉒ 出願人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号  
㉓ 代理人 弁理士 白井 重隆

## 明細書

## 1. 発明の名称

ポリプロピレン樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

Ⅲ (A) ポリプロピレン樹脂 50~90重量部、  
(B) ムーニー粘度 (ML<sub>1+4</sub>, 100°C) が  
10~150 のエチレン-α-オレフィン系共重合  
ゴム 5~45重量部、および  
(C) 重均分子量 (M<sub>w</sub>) が 5,000~  
50,000、かつ数均分子量 (M<sub>n</sub>) と数平  
均分子量 (M<sub>w</sub>) の比 (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) が 2~5、  
しかもα-オレフィン含量が 30~75重量%で  
ある低分子量エチレン-α-オレフィン系共重合  
体 5~45重量部 (ただし、(A)+(B)+  
(C)=100重量部)  
を含有することを特徴とするポリプロピレン樹脂  
組成物。

Ⅳ (B) エチレン-α-オレフィン系共重合ゴムの  
α-オレフィンがプロピレンおよび/またはブテ  
ン-1であり、かつα-オレフィン含量が 15~

80重量%である特許請求の範囲第1項記載のポ  
リプロピレン樹脂組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は、ポリプロピレン樹脂組成物に関し、  
さらに詳細にはポリプロピレン樹脂と、エチレン  
-α-オレフィン系共重合ゴムと、低分子量のエ  
チレン-α-オレフィン系重合体とを含有し、バ  
ンパー、インナーバネル、ダッシュボードなどに  
有用な軟質ポリプロピレン樹脂組成物に関する。

## (従来の技術)

近年、自動車の内外装部品、特にバンパー、イ  
ンナーバネル、ダッシュボードなどの用途におい  
て、安全性の立場から柔らかい材料が望まれてい  
る。しかしながら、従来の材料は、コスト面ある  
いは老化特性の面から多くの問題点を有している。  
例えば、ポリプロピレン樹脂を柔らかくする手  
段として、樹脂中にエチレン-プロピレンゴムを  
多く配合したり、あるいはオイルなどの軟化剤を  
添加するなどの手法が採用されている。

しかしながら、これらの方でポリプロピレン樹脂を柔らかくするためには多くの配合部数を増加しなければならず、コストが上昇し、また耐老化性が悪化し、しかもオイルなどの軟化剤が成形物の表面に滲みでる現象（ブリード現象）などの問題点があった。

## 〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は、これらの従来技術の問題点を背景にされたもので、曲げ弾性率が低く、耐衝撃性、耐ブリード特性の改善されたポリプロピレン樹脂組成物を提供することを目的とする。

## 〔問題を解決するための手段〕

本発明は、(A) ポリプロピレン樹脂 50～90重量部、  
(B) ムーニー粘度 (M<sub>w</sub>) が 10～150 のエチレン-α-オレフィン系共重合ゴム (以下「共重合ゴム」という) 5～45重量部、および

(C) 重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) が 5,000～50,000、かつ質量平均分子 (M<sub>w</sub>) と数平均分子量 (M<sub>n</sub>) の比 (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) が 2～5、

しかもα-オレフィン含量が 30～75 重量% である低分子量エチレン-α-オレフィン系共重合体 (以下「低分子量共重合体」という) 5～45 重量部 (ただし、(A)+(B)+(C)=100 重量部)

を含有することを特徴とするポリプロピレン樹脂組成物を提供するものである。

本発明に用いる (A) ポリプロピレン樹脂は、いわゆるチーグラー・ナッタ触媒を用い、プロピレンを単独重合することによって得られるプロピレン単独重合体、またはプロピレンと少量のエチレンもしくは炭素数 4～12 のα-オレフィンとを共重合することによって得られるプロピレンとエチレンもしくはα-オレフィンとの共重合体である。前記ポリプロピレン樹脂が共重合体である場合は、該共重合体中のエチレンもしくはα-オレフィンの共重合割合は、3～20 重量% であり、またランダム共重合体でもブロック共重合体でもよい。

なお、かかる (A) ポリプロピレン樹脂のマルトフローレートは、0.3～8.0 g/10 分 (230 °C)、好ましくは 1.2～5.0 g/10 分 (230 °C) である。

また、本発明を実施するにあたり、これらのポリプロピレン樹脂は、単独または 2 種以上を併用してもよい。

以上のような (A) ポリプロピレン樹脂の組成物 100 重量部中における割合は、50～90 重量部、好ましくは 50～80 重量部であり、50 重量部未満では得られる組成物が柔らかくなりすぎて機械的性などが悪化し、一方 90 重量部を超えると軟質化の割合が少なくて本発明の効果を発し得ない。

次に、本発明に使用される (B) 共重合ゴムとは、例えばチーグラー系触媒を用いてエチレンとα-オレフィンおよび/または非共役ジエンを共重合することによって得られる。

かかる (B) 共重合ゴムの共重合モノマーとして用いるα-オレフィンとしては、炭素数 3～

12 のα-オレフィンであり、具体例としては、プロピレン、ブテン-1、4-メチルベンゼン-1、オクテン-1、好ましくはプロピレンおよび/またはブテン-1 である。これらのα-オレフィンは、1 種単独でも、あるいは 2 種以上をあわせて用いることもできる。

また、本発明の樹脂組成物に用いられる (B) 共重合ゴムに非共役ジエンを共重合させることも可能であり、かかるジエンとしては、以下の化合物が挙げられる。

ジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン、5-メチル-2,5-ノルボルナジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-(1-ブテニル)-2-ノルボルネン、シクロオクタジエン、ビニルシクロヘキセン、1,5,9-シクロドデカトリエン、6-メチル-4,7,8,9-テトラヒドロインデン、2,2'-ジシクロペンテニル、トランス-1,

2-ジビニルシクロブタン、1, 4-ヘキサジエン、1, 6-オクタジエン、1, 5-オクタジエン、1, 7-オクタジエン、1, 8-ノナジエン、1, 9-デカジエン、3, 6-ジメチル-1, 7-オクタジエン、4, 5-ジメチル-1, 7-オクタジエン、1, 4, 7-オクタトリエン、5-メチル-1, 8-ノナジエン。

これら非共役ジエンの中でも特に5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)および/またはジシクロペンタジエン(DCP)が好ましい。

前記(B)共重合ゴムは、ローオレフィン含量が15~80重量%、ムーニー粘度(ML...)、100°C)が10~150である。

なお、(B)共重合ゴムは、次のような製造方法によって得ることができる。

すなわち、(B)共重合ゴムの製造に用いられる触媒成分としては、バナジウム化合物および/またはチタン化合物と周期律表第I~IV族の金属の有機金属化合物との組合せからなる触媒を用いる。

バナジウム化合物としては、不活性有機溶剤に可溶な3~5種のバナジウム化合物が用いられる。

このバナジウム化合物としては、バナジウムのハライド、オキシハライド、含酸素化合物とのキレート錯体、バナジン酸エステルなどが好ましい。

これらの化合物を具体的に例示すれば、四塩化バナジウム、オキシ三塩化バナジウム、バナジウムトリスアセチルアセトナート、バナジン酸トリエトキシド、バナジン酸トリ-*n*-ブロブトキシド、バナジン酸-*n*-ブロブトキシモノクロリド、バナジン酸エトキシジクロリド、四塩化バナジウムまたはオキシ三塩化バナジウムとアルコールとの反応生成物などが挙げられる。これらは単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

これらの化合物のうちさらに好ましくは、四塩化バナジウム、オキシ三塩化バナジウムおよびこれらのバナジウム化合物とアルコールとの反応生成物である。

チタン化合物としては、固体または溶解した三塩化チタン触媒、塩化マグネシウムに担持した三

塩化チタンまたは四塩化チタン触媒が用いられ、好ましくはバナジウム化合物である。

周期律表第I~IV族の金属の有機金属化合物としては、有機リチウム化合物、有機亜鉛化合物、有機マグネシウム化合物および有機アルミニウム化合物を挙げることができる。そのうち、有機アルミニウム化合物が特に好ましい。

有機アルミニウム化合物としては、トリエチアルミニウム、トリ-*n*-ブロビアルミニウム、トリ-イソブロビアルミニウム、トリ-*n*-ブチアルミニウム、トリイソブチアルミニウム、トリ-*n*-ヘキシアルミニウム、トリ-*n*-オクチアルミニウム、トリ-*n*-デシルアルミニウム、トリ-*n*-カノアルミニウム、トリエチアルミン、トリ-*n*-ブロビアルミン、トリ-*n*-ブチアルミン、トリ-イソブチアルミン、トリ-*n*-ヘキシアルミン、トリ-*n*-オクチアルミン、トリ-*n*-エチルヘキシアルミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチアルミン、ジ-イソブチアルミン、ジ-*n*-オクチアルミン、ジ-*n*-エチルヘキシアルミン、エチルアミン、カーブロビアルミン、カーブチアルミン、イソブチアルミン、2-エチルヘキシアルミンなどである。これらの有機アルミニウム化合物と反応物の比は、アルミニウム化合物に対し0.01~0.5、好ましくは0.05

クロリド、イソブチルアルミニウムジクロリド、*n*-ヘキシルアルミニウムジクロリド、ローオクチアルミニウムジクロリドなどが挙げられる。

これらの有機アルミニウム化合物とアルコール、アミンなどの反応物を使用することもできる。

例えば、メタノール、エタノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*n*-ブロブタノール、*n*-ヘキサノール、*n*-オクタノール、2-エチルヘキサノール、*n*-デカノール、トリエチアルミン、トリ-*n*-ブロビアルミン、トリ-*n*-ブチアルミン、トリ-*n*-ヘキシアルミン、トリ-*n*-オクチアルミン、トリ-*n*-エチルヘキシアルミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチアルミン、ジ-イソブチアルミン、ジ-*n*-オクチアルミン、ジ-*n*-エチルヘキシアルミン、エチルアミン、カーブロビアルミン、カーブチアルミン、イソブチアルミン、2-エチルヘキシアルミンなどである。これらの有機アルミニウム化合物と反応物の比は、アルミニウム化合物に対し0.01~0.5、好ましくは0.05

~0.2(モル比)である。

これらの有機アルミニウム化合物または有機アルミニウム化合物の反応物は2種以上を混合して用いることができる。

また、重合溶媒としては、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、イソオクタン、n-デカン、シクロヘキサンなどの不活性炭化水素溶媒が用いられ、重合温度は、通常、0~80°C程度である。

以上のような(B)共重合ゴムの組成物100重量部中における割合は、5~45重量部、好ましくは10~40重量部であり、5重量部未満では耐衝撃性の改良効果が小さく、一方45重量部を超えると(C)低分子量共重合体を多く配合することができなくなる。すなわち、(B)共重合ゴムを45重量部以上、(C)低分子量共重合体を5重量部以上配合すると、成形物の表面肌、収縮性などに問題を生じ、また(B)共重合ゴムを45重量部以上で、(C)低分子量共重合体を5重量部以下の場合においては、(C)低分子量共

重合体の添加効果が少なく、早に(A)ポリプロピレン樹脂と(B)共重合ゴムを混合したと同様となり、本発明の効果を表し得ない。

次に、本発明の(C)低分子量共重合体は、まずその質量平均分子量が5,000~50,000、好ましくは7,000~30,000であり、5,000未満ではオイルまたは可塑剤を添加したと同様に、得られる樹脂組成物の成形物表面に時間経過とともに較低分子量共重合体が移行し、ペト付着を生じ、またこのようなブリード現象により汚れを増進させるほか、空気を施した場合などに強度の低下を招来するなどの不利益を生じ、一方50,000を超えると通常のエチレン-プロピレン系共重合体に較べ、軟化効果は高いものの、本発明で企図する軟化効果を表しえないものとなる。

また、(C)低分子量共重合体の質量平均分子量( $M_w$ )と数平均分子量( $M_n$ )との比( $M_w/M_n$ )は、2~5、好ましくは2~4であり、2未満では低分子量共重合体は通常の製造条件で

はその製造が困難であり事实上得ることが困難であり、一方5を超えると軟化効果に大きな差はないが、分子量分布の幅が広すぎて含まれる低分子量成分が成形物に移行し、前記のように質量平均分子量が5,000未満の低分子量の共重合体を配合した場合と同様の不利益を招来することになる。

さらに、(C)低分子量共重合体中のプロピレン含量は、30~75重量%、好ましくは35~65重量%であり、30重量%未満ではエチレンセグメントの結晶が生成し、軟化効果が低下し、一方75重量%を超えると後述する製造方法において経済的に不利益な製造条件となり得策でない。

なお、本発明の樹脂組成物に用いられる(C)低分子量共重合体には、前記(B)共重合ゴムに用いられると同様の非共役ジエンをヨウ素価で20以下程度共重合させることも可能である。

また、(C)低分子量共重合体は、前記(B)共重合ゴムと同様の製造方法によって得ることができが、低分子量(5,000~50,000)

となすためには、触媒成分としてバナジウム化合物と周期律表第1~IV族の金属の有機金属化合物との組み合わせからなる触媒を用いる。

バナジウム化合物としては、不活性有機溶剤に可溶な3~5價のバナジウム化合物が用いられる。

このバナジウム化合物としては、バナジウムのハライド、オキシハライド、含酸素化合物とのキレート錯体、バナジン酸エステルなどが好ましい。

これらの化合物を具体的に例示すれば、四塩化バナジウム、オキシ三塩化バナジウム、バナジウムトリスアセチルアセトナート、バナジン酸トリエトキシド、バナジン酸トリローブトキシド、バナジン酸ジーローブトキシモノクロリド、バナジン酸エトキシジクロリド、四塩化バナジウムまたはオキシ三塩化バナジウムとアルコールとの反応生成物などが挙げられる。これらは、単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

これらの化合物のうちさらに好ましくは、四塩化バナジウム、オキシ三塩化バナジウムおよびこれらのバナジウム化合物とアルコールとの反応生

成物である。

周期律表第Ⅰ～Ⅳ族の金属の有機金属化合物としては、有機リチウム化合物、有機亜鉛化合物、有機マグネシウム化合物および有機アルミニウム化合物を挙げることができる。そのうち、有機アルミニウム化合物が特に好ましい。

有機アルミニウム化合物としては、前述した(B)共重合ゴムの製造に用いた有機アルミニウム化合物と同種のものが使用できる。

これらの触媒成分には、さらに活性向上剤として多ハロゲン化合物を用いることができる。

多ハロゲン化合物の具体例としては、トリクロル酢酸、2、3、4、4-テトラクロロブテン酸、2、3、4、4-テトラクロロブテン酸エステル、ヘキサクロロアセトンなどである。

重合溶媒としては、ローヘキサン、ローヘプタン、n-オクタン、イソオクタン、n-デカン、シクロヘキサンなどの不活性炭化水素を用い、重合温度は0～80℃程度である。

エチレンとプロピレンなどのα-オレフィンは、

前述のように触媒成分と接触されるが、所望の分子量の低分子量共重合体を得るためにさらに例えば水素、ジエチル亜鉛などの連鎖移動剤を添加する。

また、分子量分布( $M_w/M_n$ )を2～5となすためには、バナジウム化合物(V)と周期律表第Ⅰ～Ⅳ族の金属の有機金属化合物(M)の組成比( $M/V$ )を5～40とする。

以上のような(C)低分子量共重合体の組成物100重量部中における割合は、5～45重量部、好ましくは10～40重量部であり、5重量部未満では軟化効果が小さく、一方45重量部を超えると柔らかくなりすぎ、成形物表面が傷つきやすくなるので好ましくない。

本発明の樹脂組成物は、一般的に行われているポリプロピレン樹脂と共重合ゴムとを混合する方法で製造することができる。例えば、本発明に用いられる(A)ポリプロピレン樹脂と(B)共重合ゴムと(C)低分子量共重合体とを、押し出し機、ニードープレンダー、パンパリー・ミキサーな

どを用いて溶融・混合するか、あるいは(C)低分子量共重合体をあらかじめ(B)共重合ゴムに混合したのち、(A)ポリプロピレン樹脂を加えてパンパリー・ミキサー、ニードープレンダーなどを用いて溶融・混合するなど、混合方法の順序は特に限定されるものではなく、混練りしたのち、通常用いられている方法でペレット状とし、最終的に(A)ポリプロピレン樹脂、(B)共重合ゴム、(C)低分子量共重合体の割合が本発明の範囲になるようして本発明の樹脂組成物からなる成形物を得ることができる。

本発明の樹脂組成物は、慣用の補助添加成分、例えば酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、着色剤などを添加することもできる。また、炭酸カルシウム、カオリין、タルク、アスベスト、ガラス繊維などの充填剤、本発明で用いられる(B)共重合ゴムあるいは(C)低分子量共重合体以外のオレフィン系(共)重合ゴム(例えばEPR、エチレン-ブテン共重合体、ポリイソブチレンなど)、ポリエチレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ア

クリロニトリル-ブタジエン-ステレン共重合樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリブタジエン樹脂などのゴム、樹脂などをブレンドすることもでき、その添加量は本発明の樹脂組成物100重量部に対し0～40重量部が好ましい。

このようにして得られる本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、自動車内外装品、特にバンパー、インナーパネル、ダッシュボードなどに有用である。

#### (実施例)

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に制約されるものではない。

なお、実施例中の部および%は、特に断らない限り重量基準である。

また、各種の測定方法は、下記のとおりである。

(B)共重合ゴム中のα-オレフィン含量は、赤外分光光度計と100MHz<sup>1</sup>H-NMRを用いて測定した。

重量平均分子量( $M_w$ )および数平均分子量

## 特開昭64-16848(6)

(M<sub>n</sub>) は、竹内器、ゲルバーミエーションックロマトグラフ、丸善田刊に準じ、次のようにして測定した。

①分子量既知の標準ポリスチレン（東洋ソーダ製、単分散ポリスチレン）を使用して、分子量MとそのG P C (Gel Permeation Chromatograph)カウントを測定し、分子量MとE V (Elution Volume) の相関図較正曲線を作図する。このときの濃度は、0.02重量%とする。

標準ポリスチレンによる較正曲線をユニバーサル法により、E P (D) M (エチレン-オ-オレフィン系共重合ゴムの較正曲線に修正する。

②G P C の測定法により、試料のG P Cパターンをとり、前記のにより分子量Mを知る。その際の試料調整条件およびG P C 測定条件は、以下のとおりである。

### 試料調整

③0.1ジクロルベンゼン浴媒に、老化防止剤である2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾールを0.08重量%添加し、溶解する。

ムーニー粘度 (M L...、100°C) は、J I S K 6300に準じ、予熱1分、測定4分、温度100°Cで測定した。

アイソット衝撃強度 (ノッテ付) は、J I S K 7110に従って測定。

曲げ弾性率は、J I S K 7203に従って測定。

表面光沢は、J I S K 7105に従って測定した。

硬度は、J I S K 7202に従って測定した。

ブリード性は、ポリプロピレン樹脂組成物を110×50mm、厚さ2mmの板状に射出成形し（射出成形条件は、実施例1を参照）、80°Cの恒温槽中に100時間熟成し、熟成後の板表面をブリード物があるか否か、目視検査を行い、下記基準によって判定した。

板表面の巻りが激しいもの： ××

板表面の巻りがかなり目立つもの： ×

板表面の巻りがあるもの： △

④試料を0.1重量%になるように、0.1ジクロルベンゼン浴媒とともに三角フラスコに分取する。

⑤三角フラスコを120°Cに加温し、約60分間攪拌し、溶解させる。

⑥その浴液をG P Cにかける。なお、G P C装置内で自動的に孔径0.5μmの脱結フィルターを通過させる。

### G P C 測定条件

⑦装置：米国ウォーターズ社製150C型

⑧カラム：東洋ソーダ製、Hタイプ

⑨サンプル量：500μg

⑩温度：135°C

⑪流速：1cm/分

⑫カラム總理論段数：1×10<sup>4</sup>～2×10<sup>4</sup>  
(アセトンによる測定値)

M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>は、上記結果より算出した。

(C) 低分子量共重合体のプロピレン含量およびヨウ素価は、赤外分光光度計を用い、KBr錠剤法により求めた。

板表面の巻りが僅かにあるもの： ○

板表面の巻りが全くないもの： ◎

### 実施例1

#### (C) 低分子量共重合体の製造

内容積10ℓのステンレス製、連続式重合反応装置をチップガスで置換したのち、この装置内に脱水・脱酸素したn-ヘキサンを4ℓ/時間で連続的に導入した。次いで、充分に乾燥したエチレンガス、プロピレンガスおよび水素ガスを、圧力が7kPa/degC、ガス相のエチレン/プロピレン/水素ガスが8/14/78モル%になるように調節し、45°Cで温度を保ちながらオキシ三塩化バナジウム(V O C l<sub>3</sub>)を3.5ミリモル/時間、エチルアルミニウムセスキクロライド

((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCl<sub>3</sub>)を28ミリモル/時間接触させた。

次いで、反応器内の液レベルを4ℓに保ちながら、連続的に反応物を取り出し、少量のn-ブチルアルコールを添加して反応を停止させ、微量の老化防止剤(2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレ

ゾール)を加えた。

得られた反応物を10gのステンレス製ジャケット付き蒸発皿に投入し、40~50℃に加温して減圧下にn-ヘキサンを除去した。

回収された低分子量共重合体の量より、前記連続重合で310g/時間の割合で低分子量共重合体が得られることが判明した。

この低分子量共重合体中のプロピレン含量は45%、重量平均分子量( $M_w$ )は15,000、 $M_w/M_n$ は2.8であった。

#### ポリプロピレン樹脂組成物の製造

(A) 成分のポリプロピレン樹脂として、三菱油化工業製、ノーブレンBC-2を80部と、

(B) 成分として日本合成ゴム製、EPD2P(ムーニー粘度(ML<sub>1+4</sub>、100℃)=24)を10部、および前記で得られた(C)低分子量共重合体10部とを、4号パンパリーミキサー(合同重工業製、30馬力、4号テストパンパリー)を用いて、ローター回転数70rpm、予熱温度120℃、ラム圧4kg/cm<sup>2</sup>、混練り時間5

(C) 低分子量共重合体を特定量配合した軟質ポリプロピレン樹脂組成物は、ポリプロピレン樹脂を同量配合したにもかかわらず曲げ弾性率が大幅に低くなり、軟化効果の大きいことが判明した。

#### 実施例2

##### (C) 低分子量共重合体の製造

実施例1の低分子量共重合体の製造と同様の装置および方法を用いて、5-エチリデン-2-ノルボルネンを0.23g/時間の割合で連続的に導入した以外は、実施例1と同様にして(C)低分子量共重合体を製造した。

回収された低分子量共重合体より、前記重合反応で240g/時間の割合で低分子量共重合体が得られることが判明した。

この(C)低分子量共重合体中のプロピレン含量は50%、重量平均分子量( $M_w$ )は14,000、 $M_w/M_n$ は2.9であった。

#### ポリプロピレン樹脂組成物の製造

実施例1の(C)成分の低分子量共重合体を、前記のようにして得られた低分子量共重合体に代

替で混練りした。混練り後、ペレタイザーでペレット化し、その後6.5オンス射出成形機(日本製鋼製、6.5オンスインラインスクリュータイプ)でテストピースを作製した。

射出成形条件を下記に示す。

射出圧: 一次圧 500kg/cm<sup>2</sup>

二次圧 400kg/cm<sup>2</sup>

射出時間: 一次圧+二次圧で1.5秒

成形温度: 240℃

冷却時間: 40℃

冷却時間: 20秒

#### 比較例1

実施例1において、(B)成分のEPD2Pを16部にし、(C)成分の低分子量共重合体として実施例1と同じものを4部用いた以外は、実施例1と同様の方法によりポリプロピレン樹脂組成物を作製し、物性試験を行った。結果を第1表に示す。

実施例1と比較例1の対比において、本発明の

えた以外は、実施例1と同様の方法でポリプロピレン樹脂組成物を作製し、物性試験を行った。

結果を第1表に示す。

第1表から、本実施例の樹脂組成物は、比較例1に比し曲げ弾性率が低く、低分子量共重合体を配合することによって軟化効果が大きいことが分かる。

#### 実施例3および比較例2

軟質ポリプロピレン樹脂組成物を製造するに際し、(A)成分と(C)成分は実施例1と同様のものを使用し、(B)成分として実施例1の低分子量共重合体を製造したと同じ装置を用いて、n-ヘキサン導入量を5ml/時間、ガス相の組成を44/44/12(モル%)、オキシ三塩化ベナジウムを2.8ミリモル/時間、エチルアルミニウムセスキクロライドを20ミリモル/時間の条件で連続的に重合を行い、重合反応後、生成物に少量のn-ブチルアルコールと老化防止剤(2.6-ジ-1-ブチル-2-クレゾール)を添加し、通常の方法でスチームを吹き込んで溶剤を除去し

たのち、固形物を100℃ロールで乾燥することにより、(B) 共重合ゴム(プロピレン含量=50%、ムーニー粘度=27)を使用した以外は、実施例1と同様の方法により軟質ポリプロピレン樹脂組成物を作製し、物性試験を行った(実施例3)。

また、比較例2として、(C) 成分を加えずにポリプロピレン樹脂組成物を作製し、物性試験を行った。結果をあわせて、第2表に示す。

第2表から、比較例2に対し、本発明の樹脂組成物である実施例3は、軟質効果が高く、かつ耐衝撃性に優れていることが分かる。

#### 実施例4~6および比較例3~4

(B) 成分として、 $\alpha$ -オレフィンがプロピレン、プロピレン含量が26%、ムーニー粘度が70の共重合ゴムを用い、(C) 成分として実施例1において製造した低分子量共重合体を用い、かつその量を変更して実施例1と同様の方法で軟質ポリプロピレン樹脂組成物を作製した(実施例4~5)。

これらに対し、比較例として、(C) 成分の低分子量共重合体の代わりにパラフィンオイル(出光興産製、ダイアナプロセス PW-380)を用いて実施例1と同様の方法でポリプロピレン樹脂組成物を得た。これらの物性試験の結果を、第2表にあわせて示す。

第2表から、本発明の組成物は、一般的な軟化剤であるパラフィンオイルを使用した比較例に比べて軟化効果は同等であるが、耐衝撃性およびブリード性に優れていることが分かる。

#### 実施例6~10および比較例5~8

実施例1において、(C) 成分の組成、分子量、 $M_w/M_n$ を変化させ、実施例1と同様の方法でポリプロピレン樹脂組成物を得た。

なお、(C) 成分の製造は、実施例1の(C) 低分子量共重合体と同様の方法で、モノマー組成、触媒量を調節することによって得た。これらの組成物の物性試験の結果を第3表に示す。

(以下余白)

第1表

	実施例1	実施例2	比較例1
配合組成(部)			
(A) ノーブレンBC-2	80	80	80
(B) EPO2P	10	10	16
(C) 成分	10	10	4
物性試験結果			
アイソフット衝撃強度 0℃ (kg・cm/cm)	24	24	19
-20℃ ( )	13	14	10
-40℃ ( )	9	10	8.5
曲げ弾性率 (kg f/cm <sup>2</sup> )	4,800	4,900	6,000
表面光沢(%) (入射角60°)	60	58	49
硬度(ショア-D)	62	62	65

(以下余白)

第2表

	実施例3	比較例2	実施例4
配合組成(部)			
(A) ノーブレンBC-2	80	80	73
(B) 成分の量/種類	10	20	18
① $\alpha$ -オレフィン種類	プロピレン	プロピレン	プロピレン
② 合量(%)	50	50	26
③ ムーニー粘度	27	27	70
(C) 成分の量/ (種類)	10 (実施例1)	-	9 (実施例1)
物性試験結果			
アイソフット衝撃強度 -20℃ (kg・cm/cm)	11.5	10.5	N.B.
曲げ弾性率 (kg f/cm <sup>2</sup> )	4,750	6,000	4,450
表面光沢(%) (入射角60°)	64	60	49
硬度(ショア-D)	61	63	58
ブリード性	○	○	○

第2表(試合)

	実施例5	比較例3	比較例4
配合組成(部)			
(A) ノーブレンBC-2	67	73	67
(B) 成分の量/種類	17	18	17
①α-オレフィン種類	プロピレン	プロピレン	プロピレン
② - 含量(%)	26	50	26
③ムーニー粘度	70	21	70
(C) 成分の量/(種類)	16 (実施例1)	9 (パラブ イソンオイ ル)	16 (パラブ イソンオイ ル)
物性試験結果			
アイソット衝撃強度 -20°C (kg·cm/cm)	N.B.	12.6	24
曲げ弾性率 (kg/cm <sup>2</sup> )	3,300	4,400	3,250
表面光沢(%) (入射角60°)	50	48	50
硬度(ショア-D)	53	59	54
ブリード性	△	△	×

第3表

	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
配合組成(部)									
(A) ノーブレンBC-2	73	73	73	73	60	73	73	73	40
(B) 成分の量/種類	18	18	18	18	20	18	18	18	10
①α-オレフィン種類	プロピレン	プロピレン	プロピレン	プロピレン	プロピレン	プロピレン	プロピレン	プロピレン	プロピレン
② - 含量(%)	27	27	27	27	27	27	27	27	27
③ムーニー粘度	25	25	25	25	70	25	25	25	70
(C) 成分の量	9	9	9	9	20	9	9	9	50
①プロピレン含量(%)	45	47	33	46	46	45	44	44	46
②重量平均分子量	7,000	31,000	13,000	19,000	15,000	2,000	70,000	33,500	15,000
③M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	2.5	3.0	2.9	4.3	2.8	2.1	3.1	5.7	2.8
物性試験結果									
アイソット衝撃強度 -20°C (kg·cm/cm)	15	19	17	18	22	14.5	19.5	16	N.B.
曲げ弾性率 (kg/cm <sup>2</sup> )	4,400	4,500	4,450	4,500	3,000	4,460	5,400	4,650	1,700
表面光沢(%) (入射角60°)	63	61	62	62	47	63	59	61	60
硬度(ショア-D)	54	55	54	55	50	53	57	54	-
ブリード性	○	○	○	○	○	△	○	△	△~×
備考	-	-	-	-	-	-	-	-	柔らか かつ 各品い

(発明の効果)

本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、従来のポリプロピレン樹脂とエチレン-プロピレンゴムとかなる組成物に較べて、柔らかく、耐衝撃性、特に低温耐衝撃性に優れ、ブリードが発生しにくく、自動車の内外装品、特にバンパー、インナーパネル、ダッシュボードなどの用途に有用である。

特許出願人 日本合成ゴム株式会社

代理人 弁理士 白井 延助

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**